

金属箔を用いた金属微粒子の作製と導電性インクへの応用

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

村田英幸

1. はじめに

近年、柔軟なプラスチック基板上へ電子デバイスを作製するフレキシブルエレクトロニクス分野への注目が高まっている。この分野ではインクジェットプリンターやディスペンサーなどの印刷機械を用い、電子回路用の配線を基板上に直接描画するプリンテッドエレクトロニクス分野を応用した技術が利用されている。そのため、配線の印刷に用いる金属微粒子と溶液を混合した導電性インクの開発が盛んに進められてきた。さらに、これらの研究分野を発展させ、伸縮性を付加させた電子デバイスの作製に関する研究開発へと主眼が移行しつつある。柔軟性に伸縮性を加えることにより、人体に装着した場合に関節や筋肉の動きへの追従が可能なウェアラブルデバイスとして体の動きや脈動などを観測することが可能となり、ヘルスケア分野への適用が期待されている。このウェアラブルデバイスの配線部分の作製にも、上述した導電性インクが使用されており、配線形成後にも柔軟性と伸縮性が維持されることが要され、研究開発が進められている。

先行研究において、主に伸縮性を担保する高分子と導電性を向上させるフィラーの混合物を適当な溶媒に分散させることで導電性インクが作製される。基板上にこのインクを用いて電子回路の配線パターンを描画し、溶媒を乾燥除去することにより電子回路を形成する。導電性フィラーとしては炭素粉末[1]や金属微粒子[2]が多く利用されている。特に、ナノあるいはマイクロサイズの球形やフレーク状の銀微粒子が一般に広く用いられている。球状の粒子の場合、配線内でのフィラー間の接続は点接触となるため、大量のフィラーが必要となる。一方、フレーク状の粒子を用いた場合には面または線接触となるため、フィラーの添加量を少なくでき、配線の電気伝導性が向上しやすくなる。さらに伸縮時においては、フィラー間がスライドすることで伸長時にも導電性を確保できる可能性がある。そのためフレーク状が導電性フィラーとして極めて有望である。

金箔などの金属箔は厚みが数 100 nm であるため、箔を原料として微粒化することができれば、フレーク状の導電性フィラーとして導電性インクへの応用が期待できる。このフレーク状のフィラーと伸縮可能な高分子を混合することで、伸縮性を有する配線の作製が可能となる。

今年度は市販の金箔微粒子である消粉を用い、金箔がプリンテッドエレクトロニクスの電子回路形成に使用される導電性インクのフィラーとして有用であるかを評価した。その結果、消粉はフレーク状であり、導電性インクへの応用が極めて有望であることが分かった。同時に、金箔を原料とした金微粒子化技術についても検討し、導電性フィラーに適した金微粒子作製の手掛かりが得られたので報告する。

2. 実験方法

市販品の金箔微粒子である消粉を用いて実験を行った。今年度は1種類の1号色消粉 (Au含有量: 97.666%、Gold Powder 1) および3種類の4号色消粉 (Au含有量: 94.438%、Gold Powder 2~4) を使用した。はじめに、これらの消粉の形状を比較するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察を行った。次に、導電性ポリマーである PEDOT:PSS 溶液に消粉を所定量加え、導電性インクを作製した。そして、洗浄したガラス基板 (25 mm × 25 mm) 上に滴下し、40 °C、60 °C 各 60 分の乾燥を行った後、130 °C で 60 分 熱処理を行い、導電性薄膜のサンプルを作製した。この作製した各サンプルは二探針法を用いた抵抗値測定を行い、抵抗値と添加量の依存性を検討した。

粒子の微粒子化に関しては、溶液中に金箔を分散させた状態で振動を加えることで行った。さらに、ナノ粒子の作製時には保護剤が使用される。本検討では Au との親和性がよい SH 基を有する PEG-Thiol [3]や、塩化金から金粒子を精製する際に保護剤として用いられるクエン酸ナトリウム [4]を溶液中に適量添加して微粒子化への影響を評価した。

3. 1. 実験結果：金属微粒子を用いた導電性インクの作製

はじめに、各消粉の粒子形状の比較の結果を述べる。図 1 に 4 種類の消粉の SEM 画像を示した。粒子形状はいずれも厚さ 0.1~0.15 μm のフレイク状であった。各 SEM 画像より 100 個の粒子を無作為に選出し、二辺の粒子サイズを計測した。各金消粉の平均粒子辺長は Gold Powder 1 が 6.379 μm 、Gold Powder 2 が 5.467 μm 、Gold Powder 3 が 3.701 μm 、Gold Powder 4 が 3.297 μm であり、種類ごとに明確な差が見られた。また、粒子の辺長が短くなるとともに、粒子同士の非導電性物質による癒着が少なく、分散性が向上した。

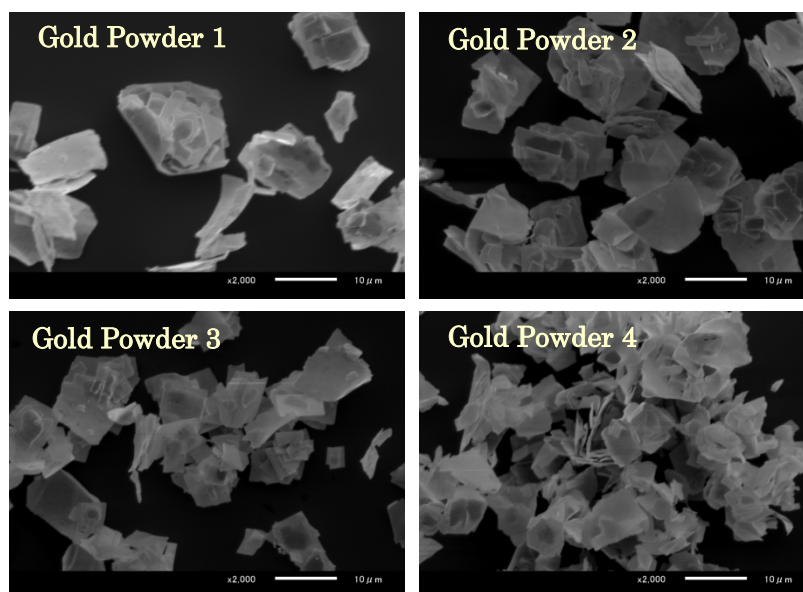


図 1 各消粉の SEM 画像

図2に高分子薄膜の抵抗値と消粉の添加量の関係を示した。PEDOT:PSS溶液に金消粉を添加しない場合の抵抗値は $6.6 \times 10^3 \Omega$ であった。金消粉を添加することで抵抗値が大幅に低下した。Gold Powder 1 (1号色) を添加した場合は抵抗値に大きな変化はみられなかったが、Gold Powder 2~4 (4号色) を添加した場合は 1.0 wt% 付近で抵抗値が約 20Ω となり、未添加時に対して約 330 分の 1 まで低下した。

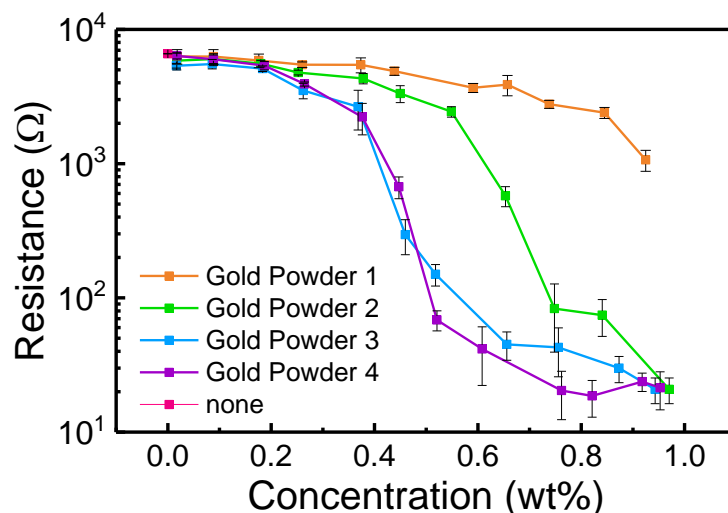


図2 導電性薄膜の抵抗値と消粉添加量の依存性

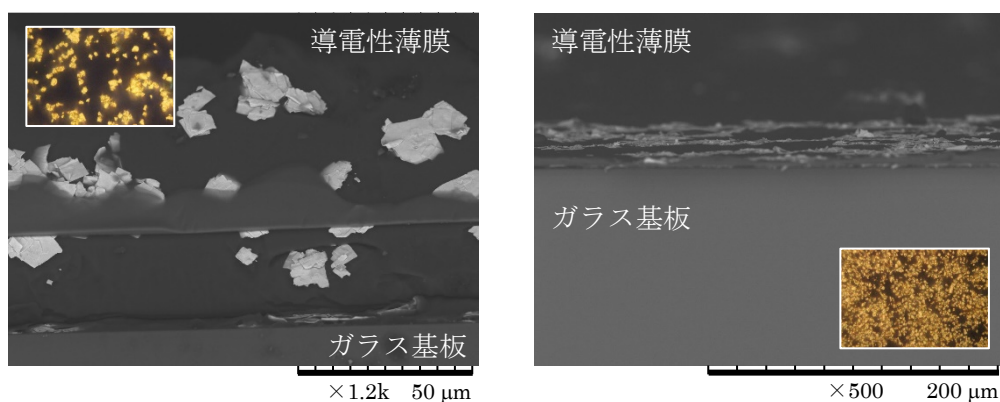


図3 薄膜断面のSEM画像

左：Gold Powder 1 (0.44 wt%)

(※画像中心部の剪断線はサンプルを裁断する際に生じたものである)

右：Gold Powder 3 (0.45 wt%)、枠内：薄膜裏面の光学顕微鏡画像 (40倍)

この抵抗値低下率の違いの原因を明らかにするために、導電性薄膜を切断し、SEMを用いて薄膜断面の観察を行った(図3)。薄膜断面の観察により、薄膜中の粒子の配列に明らかな差異が生じていることがわかった。そこで、抵抗値の変化が大きく生じはじめた消粉添加量 0.4 wt% 付近に着目した。

抵抗値の変化がわずかである Gold Powder 1 を添加した場合の薄膜では、各粒子がガラス基

板に対して垂直に配置していた。一方、最も抵抗値の低下が大きな Gold Powder 3 を添加した場合には、粒子がガラス基板側に対して水平に凝集して配列していた。また、消粉の添加量を増加し、1.0 wt%程度の時点においても、Gold Powder 1 は粒子がガラス基板に垂直に配置し、対して抵抗値がほぼ一定となった Gold Powder 2~4 では粒子がガラス基板に水平に配置していた。このことから、粒子の比率が増加し、水平に配置されることで導電経路を形成しやすくなることが推測された。これは光学顕微鏡を用いてサンプル裏面から観察した像によっても示唆された。

以上より、粒子サイズが小さく、粒子間の癒着が少なく分散可能な状態である粒子を用いることで、導電性向上には重要であることが分かった。

3. 2. 実験結果：金属箔を用いた金属微粒子作製方法の確立

金箔から金微粒子の精製を試みた。スクリー管に金箔と純水のみを入れて処理を行った場合、箔の粉碎に多大な時間を要した。そこで、保護剤である PEG-Thiol およびクエン酸三ナトリウム（クエン酸）を添加し、影響を評価したところ、PEG-Thiol を用いた場合、金箔に対して 100 倍程度の質量比で加えることにより、粒子サイズの均一性が向上した。一方、クエン酸の場合には金箔に対して 60 倍程度の質量比で添加した場合に粒子サイズの均一性が向上した。しかし、いずれの保護剤を用いた場合でも、12 時間程度あるいはそれ以上の処理時間を要した。このことはスクリー管内で箔が溶液上に浮遊し、溶液中での粉碎処理が十分に行われていなかったためだと考察した。

そこで、空気層を取り除くために、スクリー管をプラスチックシリンジに変えて粉碎処理を行った。その結果、処理時間を 1 時間程度にまで大幅に短縮することに成功した。また、それぞれの安定剤の添加量の軽減にもつながり、金箔の質量に対する PEG-Thiol 添加量は 2 倍、クエン酸は 3 倍程度で安定剤としての効果を発揮した。このことは金箔が溶液中に存在するようになったことで、粉碎後に溶液中の保護剤と接触しやすくなったことで分散効果が改善したと考察した。

次に市販の消粉を用いた場合と同様に PEDOT:PSS 溶液に混合し、導電性インクを作製、導電性薄膜を製膜した。そして、抵抗値測定を行った結果を図 4 に示した。その結果、PEG-Thiol を保護剤として用いた場合、抵抗値が低下することが明らかになった。一方、クエン酸を保護剤として用いた場合には抵抗値の上昇が確認されたため、分散剤としては不適であると判断した。

今回検討した 2 種類の保護剤は、人体への悪影響が懸念される。そこで、人体への影響を軽減した溶液を用いた場合の検討も行ったが、現有装置を用いた処理では粒子サイズの制御に制限があることが分かった。さらに、また十分な量の粒子が得られていないため、導電性の評価には至っていない。そこで、次年度は新たな装置を導入して詳細な検討を進め、独自技術で作製した金微粒子を用いて、導電性インクの作製およびデバイスの作製に着手する予定である。

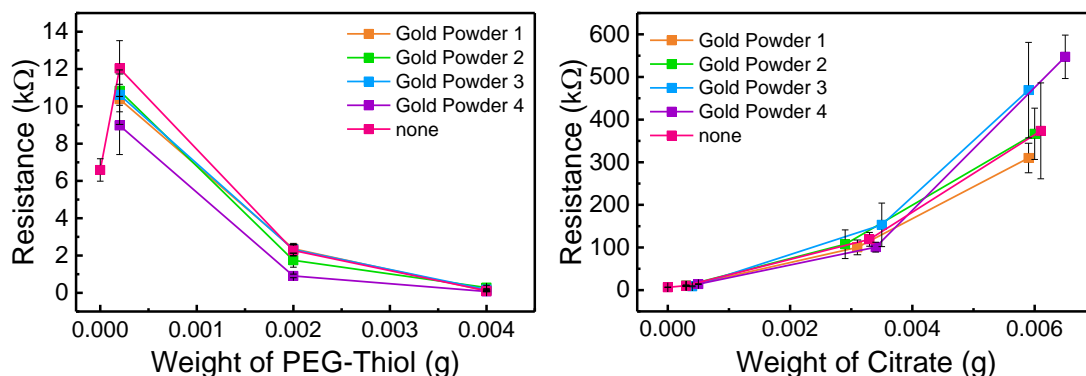


図4 安定剤を用いた場合の抵抗値変化の比較

左：金箔にクエン酸を添加した場合（1:3）、右：金箔にPEG-Thiolを添加した場合（1:2）

4. まとめ

本研究において、金箔由来の金微粒子が導電性向上を誘発することが明らかになった。導電性ポリマーに約 1.0 wt%程度の市販の消粉を加えることにより、抵抗値が約 1/330 まで降下（導電性は向上）することが分かった。低濃度の金添加量で抵抗値を大きく降下することは、粒子が基板と溶液の界面に水平に凝集した薄膜が製膜されたことによる結果であり、導電経路が形成しやすくなるためと考察した。さらに、既存の銀を用いた導電性インクと比較して、金属粒子を低濃度にした場合でも同程度の導電性を実現可能であることから、金の価格の高さを低濃度化にすることで相殺することが可能である。

また、独自技術を用いて金箔の微粒子の作製に成功した。さらに、使用容器を変えることにより、処理時間の大幅な短縮と使用安定剤の削減を実現した。

参考文献

- [1] H. Jang, Y.J. Park, X. Chen, T. Das, M.S. Kim, and J. H. Ahn, *Adv. Mater.* **28**, 4184 (2016).
- [2] N. Matsuhisa, D. Inoue, P. Zalar, H. Jin, Y. Matsuba, A. Itoh, T. Yokota, D. Hashizume, and T. Someya, *Nat. Mater.*, **16**, 834 (2017).
- [3] A. Yoshida, N. Toshima. *J. Electron. Mater.*, **43**, 1492–1497 (2014).
- [4] K.R. Brown, D.G. Walter, and M.J. Natan, *Chem. Mater.*, **12**, 306 (2000).